

**04705523 THERMOPLASTIC POLYESTER COMPOSITION, ITS
PRODUCTION AND ITS MOLDING**

Pub. No.: 07-026123 [J P 7026123 A]

Published: January 27, 1995 (19950127)

Inventor: OKAMOTO MASAMI

TATE SUSUMU

YOSHIDA FUMIKAZU

SHINODA YOSHIHIRO

TANAKA ITSURO

Applicant: TOYOBO CO LTD [000316] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)

Application No.: 05-191277 [JP 93191277]

Filed: August 02, 1993 (19930802)

INTL CLASS: International Class: 6] C08L-067/02; C08K-003/00; C08K-009/04

JAPIO Class: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a polyester composition having high crystallization velocity and excellent reinforcing effect.

CONSTITUTION: This thermoplastic polyester composition is characterized in that the composition consists of a layered inorganic filler (b) having 0.2-1.0 layer electric charge and a thermoplastic polyester resin (a) as a matrix and in which the lattice distance of the component (b) is 5 or more times based on initial value thereof. This molding is obtained from the composition. This method for producing the thermoplastic polyester composition is carried out by blending the layered inorganic filler (b) which is previously subjected to swelling treatment with a glycol with resin raw materials and polymerizing the resin raw materials in producing the thermoplastic polyester resin (a).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-26123

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K J Q			
C 0 8 K 3/00				
9/04	K K G			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-191277	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月2日	(72) 発明者	岡本 正巳 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平4-260057	(72) 発明者	楯 進 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平4(1992)9月29日	(72) 発明者	吉田 文和 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平5-111711		
(32) 優先日	平5(1993)5月13日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル組成物、その製造方法およびその成形品

(57) 【要約】

【目的】 結晶速度が早く、優れた補強効果を有するポリエステル組成物および成形品を提供すること。

【構成】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) に層電荷が 0.2 ~ 1.0 を有する層状無機充填剤 (b) を含有する組成物であって、該組成物中における成分 (b) の面間隔値が、初期値の5倍以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物および該組成物からなる成形品、また該熱可塑性ポリエステル組成物を製造する方法において、前記熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) を製造する際に、予めグリコール類で膨潤処理した前記層状無機充填剤 (b) を配合して重合することを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) に層電荷が 0.2～1.0 を有する層状無機充填剤 (b) を含有する組成物であって、該組成物中における成分 (b) の面間隔値が、初期値の 5 倍以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) および層状無機充填剤 (b) より熱可塑性ポリエステル組成物を製造する方法において、前記熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) を製造する際に、予めグリコール類で膨潤処理した前記層状無機充填剤 (b) を配合して重合することを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物の製造方法。

【請求項 3】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) に層電荷が 0.2～1.0 を有する層状無機充填剤 (b) を含有する組成物からなる成形品であって、該成形品中における成分 (b) の面間隔値が、初期値の 5 倍以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、成形性が優れ、耐熱性の良好な成形品を与える熱可塑性ポリエステル組成物、その成形品およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、結晶性ポリエステルの結晶化速度が著しく向上している組成物であり、補強効率がよく、高弾性率を有しているので、エンジニアリング用成形材料としては勿論のこと、フィルムや繊維へ応用され、特に充填剤の均一分散効果より、ガスバリアー性や吸水率の改善されたフィルムへ応用される。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート (PET) の結晶性改良を目的として様々な充填剤を添加することが提案されている。特にタルクは、その核剤効果により結晶性が改善されることが知られている。しかしながら、この方法では、その効果は多少認められるものの、無機充填剤は、2 軸混練機等を用いて配合、分散させるために、均一な分散が得られていないのが現状である。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、少量の無機充填剤を均一に分散させて、結晶速度が早く、優れた補強効果を発現させて高強度のポリエステル組成物およびその成形品を得ることを課題とするものであるが、無機充填剤の均一分散を通常の混練機を用いて行うのではなく、ポリエステルの重合中に行ない、あたかもポリマーアロイにおいてポリマーが分子オーダーで混合されている如く、無機充填剤を均一にポリエステル中に分散させることを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意、研究検討した結果、遂に本発明を

完成するに至った。すなわち本発明は熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) に層電荷が 0.2～1.0 を有する層状無機充填剤 (b) を含有する組成物であって、該組成物中における成分 (b) の面間隔値が、初期値の 5 倍以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物および該組成物からなる成形品、また熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) および層状無機充填剤 (b) より熱可塑性ポリエステル組成物を製造する方法において、前記熱可塑性ポリエステル樹脂 (a) を製造する際に、予めグリコール類で膨潤処理した前記層状無機充填剤 (b) を配合して重合することを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物の製造方法である。

【0005】 本発明において用いられる (a) 成分である熱可塑性ポリエステル樹脂としては、特に制限はされないが、その融点が 150～300℃ のものであり、たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリオキシエトキシベンゾエート、ポリエチレンナフタレート、上記ポリエステル構成成分と他の酸成分および／またはグリコール成分、たとえばイソフタル酸、p-オキシ安息香酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ダイマー酸のような酸成分、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノール A、ネオペンチルグリコールアルキレンオキシド付加体のような、グリコール成分を共重合したポリエステル、芳香族ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体、芳香族ポリエステル・ポリラクトンブロック共重合体、ポリアリレート等の広義のポリエステルが例示され、単独または、複数樹脂のブレンドもしくは、それらの共重合体であってもよい。特に融点が 200℃ 以上のものが耐熱性の点から好ましい。通常ポリエステルは、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒 (6/4 重量比) 中 30℃ で測定して求めた固有粘度が 0.5 以上であることが好ましく、更には、0.6 以上であることが特に好ましい。

【0006】 次に本発明において配合される (b) 成分である層状無機充填剤としては、その層電荷が 0.2～1.0、好ましくは 0.6～1.0 を有し、また陽イオン交換容量が 50～200 ミリ当量/100 g であるような陽イオン交換能力を有するものが好ましい。具体的にはモンモリロナイト、サボナイト、ハイデライト、ヘフトライトおよびスティブンスサイト等のスメクタイト系鉱物やパーミキュライト、ハロイサイトおよび膨潤性雲母 (マイカ) などがある。この中でも層間にモノマーをインターカレートする性質を有していることが重要であるので膨潤性鉱物が適しており、特に膨潤性雲母が最適である。なお前記層状無機充填剤は天然のものでも合成のものでもよい。

【0007】本発明において、前記(a)成分と(b)成分の配合量としては、成形加工の際の流動性や表面特性を考慮すると、(a)成分が50～99.99重量部に対して(b)成分が50～0.01重量部が好ましく、特に(a)成分が80～99.9重量部、(b)成分が20～0.1重量部が望ましい。

【0008】次に本発明組成物を得る方法としては、通常の熱可塑性ポリエステルを製造する方法において、予めポリエステルの原料であるグリコール類に層状無機充填剤を膨潤処理しておくことを除けば、常法に従って製造することができる。なおグリコール類としては、エチレングリコール、ブチレングリコールなど熱可塑性ポリエステルの原料と同じグリコールを用いることが好ましい。またグリコール類に層状無機充填剤を膨潤処理させる方法としては、特に限定されるものではないが、グリコール中に無機充填剤を長時間浸漬する方法、グリコール中に無機充填剤を分散させた状態で加熱攪拌する方法、あるいは超音波処理、震盪など任意の方法を採用できる。また本発明成形品を得る方法としては、射出成形、押し出し成形など通常の成形方法、条件を採用することができ、成形品としては、ペレット、フィルム、シート、エンジニアリングプラスチックなど種々の用途に成形できる。

【0009】

【作用】本発明組成物の結晶性が高く、また補強効果が高い理由としては、熱可塑性ポリエステル樹脂を重合する工程において、無機充填剤の層間にモノマーをインターカレーションすることにより、層状無機充填剤が各層ごとに分離して分散し、その結果、ポリエステル樹脂中にアロイの如く均一に混ざりあって、結晶性を向上させ、またアスペクト比が極めて高くなって補強効果が向上するものと思われる。つまり、通常ポリエステルが結晶化する際の結晶化機構とはまったく異っており、層状無機物質の層間において、一種の配向結晶化のようなもの

のが起こっていると考えられる。

【0010】

【実施例】本発明組成物を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお層状無機充填剤の面間隔および熱可塑性ポリエステルの極限粘度は下記の方法で測定した。

面間隔の測定：X線発生装置RD-RC(45KV-150mA)(理学(株)製)を用い、走査角 $0.05 \leq 2\theta \leq 20$ の範囲で散乱強度に対する散乱角依存性を測定し、得られたデータに、バックグラウンド補正、スリット補正、吸収補正を加え、ピーク位置よりBraggの回折条件による面間隔を求めた。

極限粘度：フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比：6/4)中、30℃で測定した。

引張強度及び伸び：ASTM-D638に準拠

曲げ強度及び弾性率：ASTM-D790に準拠

熱変形温度：ASTM-D698に準拠

【0011】実施例1

10gの合成膨潤型雲母(コープケミカル社製；ME100)をエチレングリコール540g中に分散させ室温で60分間攪拌した。これをさらに攪拌装置付きのオートクレーブに導入し90℃に保ったのち、テレフタル酸ジメチル500gと触媒として三酸化アンチモン0.012mol%を系内に添加し、エステル交換反応後、常法により重合反応を進行させた。得られた複合材料はポリエチレンテレフタレート(以下PETという)が主成分で、雲母が1重量%含有されているものであった。粘度法により極限粘度を評価したところ0.61dl/gであった。なお実施例1において用いられた雲母の各工程における面間隔を、小、広角X線回折により評価した結果を下記表1に示す。

【0012】

【表1】

各工程における雲母	面 間 隔 値	
	2 θ (deg.)	\bar{d}_{001} (Å)
合成膨潤性雲母(ME-100)(初期)	7.08	12.47
エチレングリコール中の雲母	5.15	17.14
PET中の雲母	0.50	176.4

【0013】実施例2

実施例1において30gの合成膨潤型雲母(コープケミカル社製；ME-100)をエチレングリコール540g中に分散させた以外は全て実施例1と同様に行った。得られた複合材料はPETが主成分で雲母が3%含有された。またPET中の雲母の面間隔は実施例1と同じ

値を示した。

【0014】実施例3

実施例1において50gの合成膨潤型雲母(コープケミカル社製；ME-100)をエチレングリコール540g中に分散させた以外は全て実施例1と同様に行った。得られた複合材料はPETが主成分で雲母が5%含有さ

れ、PET中の雲母の面間隔は実施例と同じ値を示した。

【0015】実施例4

実施例1において5gの合成膨潤型雲母（コープケミカル社製；ME-100）をエチレングリコール540g中に分散させた以外は全て実施例1と同様に行った。得られた複合材料はPETが主成分で雲母が0.5%含有され、PET中の雲母の面間隔は実施例1と同じ値を示した。

【0016】実施例5

オートクレーブにテレフタル酸とエチレングリコールとから合成したポリエチレンテレフタレートオリゴマー2300g（触媒として三酸化アンチモン0.025モル%を含む）および前日より室温で攪拌して、膨潤処理した20gの合成膨潤型雲母（コープケミカル社製；ME100）のエチレングリコール分散液を仕込み、減圧下常法により重合した。得られた複合材料は雲母を1重量%含み、極限粘度は0.62dl/gであった。また雲母の各肯定における面間隔は表1に示す値と同じであった。

【0017】比較例1

実施例2において合成膨潤型雲母（コープケミカル社製；ME100）を膨潤処理を行わずに重合する以外はすべて実施例2と同様に行った。得られた複合材料は雲母を1重量%含み、極限粘度は0.62dl/gであった。また、PET中の雲母の面間隔は12.8Å（d001、2θ（deg）：6.90）であった。

【0018】比較例2

合成膨潤型雲母をまったく添加せずに、実施例1と同様にして重合反応を行った。得られたPETの極限粘度を評価したところ0.62dl/gであった。

【0019】参考例1

前記実施例1～5および比較例1、2で得られたポリエステルのDSCによる熔融状態からの降温過程における結晶化発熱ピーク温度（Tc2）およびDSCのサーモグラムの面積より結晶化度を求めた。その結果を表2に示す。

【0020】

【表2】

	極限粘度 (dl/g)	Tc ₂ (℃)	結晶化度 (重量%)
実施例1	0.81	213	37.3
“ 2	0.62	207	34.0
“ 3	0.60	207	32.0
“ 4	0.62	204	29.7
比較例1	0.62	170	25.0

【0021】比較例3

比較例2で合成したPETにタルク（林化成、タルカンPK、平均粒径5μm）を5重量%添加し、30mmφ2軸押し出し機を使用してシリンダー温度280℃で混練押し出しし、ペレットに成形した。

【0022】比較例4

比較例2で合成したPETにガラス繊維（旭ガラス、JΛ429）を5重量%添加し、30mmφ2軸押し出し機を使用してシリンダー温度280℃で混練押し出しし、ペレットに成形した。

【0023】参考例2

実施例1～3及び比較例2～3で得られたペレットを100℃で真空乾燥を4時間行った後、射出成形して各々の試験片（218.7×19.2×3.2mm、128×12.8×6.4mm）に成形した。なお金型温度は90℃であり、得られた成形品の各物性を表3に示す。また成形品の表面における結晶化度はFT-IRにより測定した。

【0024】

【表3】

無機 充填剤	重量 (wt%)	引張強度 (kgf/cm ²)	伸度 (%)	曲げ強度 (kgf/cm ²)	曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	熱変形温度(°C) (4.6kgf/cm ² 荷重)	成形品 (表面) 結晶化度(%)	
実施例 1	合成雲母	1.0	620	11	1120	31000	100	30
実施例 2	"	3.0	680	8	1300	34000	110	30
実施例 3	"	5.0	700	7	1400	37000	120	32
比較例 2	なし	なし	510	20	930	26000	82	10
比較例 3	タルク	5.0	600	4	1100	32000	88	27
比較例 4	GF	5.0	540	3	1070	33000	85	12

【0025】

【発明の効果】表2及び表3より明らかなかように、本発明組成物は、その降温過程における結晶化発熱ピーク温度が高く、結晶化度も高いことが判る。また本発明成形品は、補強効率が高く、高弾性率を有しているので、エンジニアリング用成形材料としては勿論のこと、フィルムや繊維への応用も可能である。特に充填剤の均一分散効果より、ガスバリアー性や吸水率の改善されたフィルムへの応用も期待され、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(72)発明者 篠田 宜宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 田中 伊都郎

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内